

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭56-22665

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 04 B 13/24

識別記号 庁内整理番号  
 6542-4G

⑭ 公開 昭和56年(1981)3月3日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全3頁)

⑮ 空気連行剤組成物

⑯ 特 願 昭54-99022

⑰ 出 願 昭54(1979)8月2日

⑱ 発明者 古谷啓伸

吹田市岸部北5-9-4

⑲ 発明者 小林静男

西宮市東鳴尾町1-1-13-11

0

⑳ 出願人 日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10  
 番1号

明細書

1. 発明の名称 空気連行剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. アニオン界面活性剤と一般式(I)のグリコールエーテルとからなり、混合重量比が有効分として1:0.01~1.0であるコンクリート用空気連行剤組成物。



{ Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基 }  
 { またはベンジル基、nは1~5の整数である。 }

3. 発明の詳細な説明

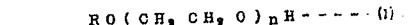
本発明は気硬性セメントまたは水硬性セメントに使用して多孔性コンクリートを得るための空気連行剤組成物に関する。

多孔性コンクリートは気硬性セメントまたは水硬性セメントに界面活性剤を加え、その起泡力を利用して製造される。そして、軽量で断熱効果も大きいことから、建築用資材として多く用いられている。

界面活性剤としては主に起泡力の大きいアニオニン界面活性剤が用いられているが、さらに起泡力を大きくするために起泡助剤としてイソプロパノールなどの低級アルコールが併用される。しかし、低級アルコールは引火点が低いために取り扱い上の注意を要する。

本発明者らはアニオン界面活性剤の起泡力を向上させるとともに取り扱い上も安全な起泡助剤について観察検討を重ねた結果本発明を完成した。

すなわち、本発明はアニオン界面活性剤と一般式(I)のグリコールエーテルとからなる多孔性コンクリートを得るための空気連行剤組成物である。



{ Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基 }  
 { またはベンジル基、nは1~5の整数である。 }

本発明の空気連行剤組成物が適用されるセメントには、気硬性セメントとして焼石こう、マグネシアセメントなどがあり、水硬性セメントとしてポルトランドセメント、シリカセメント、フライアツシユセメント、アルミナセメント、高炉セメ

ントなどがある。また骨材として、気硬性セメントにはパルプかす、砂等、水硬性セメントには砂、砂利、碎石、軽石、スラグ、人工骨材等、通常セメントに使用される骨材を併用することができる。

本発明に使用するアニオン界面活性剤はコンクリート用の空気連行剤として通常用いられているもので、たとえばつぎのものがあり、1種または2種以上の混合物として使用される。

- (a) 樹脂酸塩
- (b) アルカンスルホン酸塩
- (c) オレフィンスルホン酸塩
- (d) アルキルベンゼンスルホン酸塩
- (e) アルキル硫酸エステル塩
- (f) ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩
- (g) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩

これらのアニオン界面活性剤の塩の種類は、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、ト

リエタノールアミン塩などである。

本発明に使用する一般式(i)のグリコールエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ- $\alpha$ -ブロピルエーテル、エチレングリコールモノ- $\alpha$ -イソブロピルエーテル、エチレングリコールモノ- $\alpha$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $\alpha$ -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ- $\alpha$ -ブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ- $\alpha$ -ブチルエーテル、ベンタエチレングリコールモノ- $\alpha$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ- $\alpha$ -アミルエーテル、エチレングリコールモノ- $\alpha$ -ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルなどがあり、とくにRがブチル基またはフェニル基、nが1~3のものが好ましい。

- 4 -

アニオン界面活性剤と一般式(i)のグリコールエーテルとの混合重量比は有効分として1:0.01~1.0であり、この範囲ではアニオン界面活性剤の起泡力が向上し、泡の安定性も改良される。

アニオン界面活性剤の使用量は目的、使用条件等によつて変化するが、空気連行剤として通常使用される範囲であり、有効分として気硬性セメントに対して0.01~1.0重量%、水硬性セメントに対して0.001~1.0重量%である。

本発明のアニオン界面活性剤とグリコールエーテルとからなる空気連行剤組成物は、従来のアニオン界面活性剤と低級アルコールとからなる空気連行剤組成物よりも起泡力が大きく、また引火点が高くて火災の危険性も小さい。また、従来の前記空気連行剤組成物と同様に、アニオン界面活性剤が溶解して低粘度の流動物となるので作業上の取り扱いが容易であり、輸送や保管の面でも好都合である。

つぎに本発明を実施例により説明する。尚ほ重量%を表わす。

#### 実施例 1

普通ポルトランドセメントまたは焼石こう10gと空気連行剤組成物水溶液(アニオン界面活性剤を含有)300gとを容量2.4Lの家庭用ミキサーにとり、回転数毎分8000回転で60秒間攪拌した。攪拌停止後5秒経過した時点で泡の高さが一定になるので、ミキサーの底からの泡の高さを測定した。空気連行剤組成物水溶液の組成と泡の高さの測定結果を表1に示す。

アニオン界面活性剤としては(i)ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、(ii)カードデシル硫酸エステルナトリウムおよび(iii)ポリオキシエチレン(3)- $\alpha$ -ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウムを用い、起泡助剤としてはイソブロバノールおよび各種のグリコールエーテルを用いた。

なお、起泡させない状態ではミキサーの底から液面までの高さは2.8mmであつた。

- 6 -

表 1

アニオン 界面活性剤(%)	起泡助剤(%)	泡の高さ(=)	
		ポルトランドセメント	焼石こう
A 0.10	なし	5.0	6.5
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.10	5.0	8.0
	" 0.20	7.0	10.0
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.10	7.0	9.0
	" 0.20	11.0	12.5
	なし	6.0	9.0
B 0.10	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.10	7.0	10.0
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.10	9.5	10.5
	なし	9.5	10.0
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.10	10.0	10.0
	" 0.15	10.0	11.0
	O <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.10	11.0	11.5
C 0.10	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.05	11.0	11.0
	" 0.10	11.5	12.5
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H 0.05	11.0	12.0
	" 0.10	12.5	13.5
	なし	11.0	12.0
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.05	11.0	12.5
C 0.20	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.05	13.5	14.0
	 0.05	13.5	14.0

- 7 -

特開昭56- 22665(3)

表 1 より、本発明のアニオン界面活性剤とグリコールエーテルとを併用した空気連行剤組成物は、アニオン界面活性剤とイソプロパノールとを併用した空気連行剤組成物よりも起泡力が大きいことが明らかである。

## 実施例 2

実施例 1 と同様な空気連行剤組成物を用いて、普通ポルトランドセメントと川砂(径 1.0 mm 以下)との混合重量比 1 : 3, 水 / ポルトランドセメント比 6.0 % のセメントモルタルを調製し、ASTM C 185-58 T に記載の方法で空気量を測定した。測定時の温度は 23°C である。

結果を表 2 に示すが、本発明のアニオン界面活性剤とグリコールエーテルとを併用した空気連行剤組成物の場合は空気量が大きいことが明らかである。

- 8 -

## 実施例 3

ポリオキシエチレン(2)デシルエーテル硫酸エステルナトリウムと水との等量混合物は高粘度で取り扱いにくい。

この水の一部をイソプロパノールまたはエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルで置換し、ポリオキシエチレン(2)デシルエーテル硫酸エステルナトリウム 5.0 %, 水 3.5 %, イソプロパノールまたはエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 1.5 % にすると十分な流動性を示すようになる。この引火点を測定すると(測定法: JIS K-2265), イソプロパノールを含有するものは 34°C で危険性が大きいに対し、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルを含有するものは沸点の 91°C においても引火しなかつた。

このように、本発明のアニオン界面活性剤とグリコールエーテルとからなる空気連行剤組成物は引火点が高くて安全であるとともに、水に対する溶解性にもすぐれているので取り扱いが容易である。

- 10 -

表 2

アニオン 1) 界面活性剤(%)	起泡助剤(%)	空気量	
		1)	(%)
A 0.01	なし	7.7	
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.005	10.1	
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.002	8.9	
	" 0.005	13.2	
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H 0.005	12.6	
B 0.01	なし	8.0	
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.005	11.2	
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.005	11.9	
C 0.01	なし	11.3	
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.005	12.0	
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.002	15.0	
	" 0.005	17.1	
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H 0.005	17.0	

注 1) 添加量は普通ポルトランドセメントに対する量を示す。

- 9 -

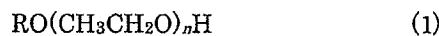
Translation of  
JP 56022665A (Nippon Oils and Fats Co LTD)

Specifications

1. Name of the patent Air-entraining agent

2. Scope of the patent

1. Air-entraining agents which consist of anionic surfactant and glycol ether of generic equation (1), with their weight proportion being 1:0.01-10.



R stands for alkyl group with 1-6 carbon atoms, phenyl group, or benzyl group. n is an integer number in the range 1-5.

3. Detailed description of the patent

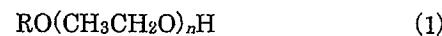
This patent deals with air-entraining agents to obtain porous concrete by using in air-hardening or hydraulic cement.

Porous concrete is produced by adding surfactants into air-hardening or hydraulic cement and making use of their foaming power. It is widely used in architecture because of its low weight and adiabaticity.

As the surfactant, anionic agents are often used because of their large foaming power. Lower alcohols, like isopropyl alcohol, can be added as 'foam aid' in order to increase the foaming power. However, Lower alcohols require careful treatment because they have low flash points.

We have invented foam aids that increase the foaming power of anionic surfactants and also are safe in treatment.

Namely, our patent deals with air-entraining agents which can be used to produce porous concrete and which consist of anionic surfactant and glycol ether of generic equation (1).



R stands for alkyl group with 1-6 carbon atoms, phenyl group, or benzyl group. n is an integer number in the range 1-5.

Cements to which the air-entraining agents of this patent can be used include the following: casting plaster, magnesia cement, which are air-hardening cements, and Portland, silica, fly ash, alumina, blast furnace cements, which are hydraulic. In addition, the materials of this patent permit the use of

aggregates, such as pulp refuse, sand, etc for air-hardening cements, and sand, gravel, rubble, pumice, slug, and artificial aggregates for hydraulic cements.

The anionic surfactants used in the present patent are those which are usually used as air-entraining agents for concrete. They are one of, or mixture of two of the following materials, for example.

- (a) Resinate
- (b) Saturated sulfonate
- (c) Unsaturated sulfonate
- (d) Alkyl benzenesulfonate
- (e) Alkyl sulfuric acid ester
- (f) Polyoxyethylene alkyl ether sulfate ester
- (g) Polyoxyethylene phenyl ether sulfate ester

be sodium, potassium, ammonium, monoethanol amine, diethanol amine, triethanol amine, and so forth.

Examples for the glycol ester [Eq. (1)] used in this patent are ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, triethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-*n*-propyl ether, ethylene glycol monoisopropyl ether, ethylene glycol mono-*n*-butyl ether, diethylene glycol mono-*n*-butyl ether, triethylene glycol mono-*n*-butyl ether, tetraethylene glycol mono-*n*-butyl ether, pentaethylene glycol mono-*n*-butyl ether, ethylene glycol mono-*n*-amyl ether, ethylene glycol mono-*n*-hexyl ether, ethylene glycol monophenyl ether, ethylene glycol monobenzyl ether. Glycol ethers with R being butyl or phenyl group and *n*=1-3 are preferable.

#### Example 1

100 g of usual Portland cement or casting plaster and 300 g of aqueous solution of the air-entraining agents (containing anionic surfactant) were put into a home mixer with a capacity of 24 L. The mixture was stirred for 60 seconds with 8000 rotations per minute. The height of foam was settled 5 second after the rotation ended. Then the height of foam was measured from the bottom of the mixer. The composition of the solution of the air-entraining agent and the results for measured height of foam are shown in Table 1.

The anionic surfactants used here are (A) sodium dodecyl benzenesulfonate, (B) sodium *n*-dodecyl sulfonate ester, (C) sodium polyoxyethylene-*n*-dodecylether sulfuric acid ether. The foam aids are isopropanol and various glycol ether.

In the absence of foam, the height of the liquid surface from the bottom of the mixer was 28 mm.

Table 1

Composition of air-entraining agent	Foam height (mm)
-------------------------------------	------------------

The effective weight proportion of anionic surfactant and glycol ether [Eq. (1)] is 1:0.01-10. In this range, the foaming power of the surfactant is increased and the stability of foam is improved.

The amount of anionic surfactant can vary according to objects and conditions. However, they rest in the range of usual use as air-entraining agents. It is 0.01-10 w% in air-hardening cement, and 0.001-10w% for hydraulic cement.

The air-entraining agents of the present patent have larger foaming power than traditional agents consisting of anionic surfactant and lower alcohol. Moreover, they have low flash points and thus little danger for catching fire. Also, since the anionic surfactant makes fluid of low viscosity, as is the case with traditional agents, they can be handled easily and suitable for transportation and storage.

Some examples for the application of the present patent are shown in the following:

The counter ions for these anionic surfactants can

Anionic surfactant (%)	Foam aid (%)	Portland cement	Casting plaster
A 0.10	None	50	65
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.10	50	80
	" 0.20	70	100
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.10	70	90
	" 0.20	110	125
B 0.10	None	60	90
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.10	70	100
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.10	95	105
C 0.10	None	95	100
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.10	100	100
	" 0.15	100	110
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.10	110	115
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.05	110	110
	" 0.10	115	125
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H 0.05	110	120
C 0.20	" 0.10	125	135
	None	110	120
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.05	110	125
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.05	135	140
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH .0.05	135	140

From Table 1, it is clear that the air-entraining agents of the present patent, which utilize anionic surfactant and glycol ether, have larger foaming power than the traditional agents consisting of anionic surfactant and isopropanol.

#### Example 2

Cement mortar was prepared by using the air-entraining agents similar to example 1, mixing usual Portland cement and river sand (diameter < 1.0 mm) with weight proportion 1:3, and making the ratio of water/cement 60 %. The amount of air was measured by the method described in ASTMC185-58T. The temperature was 23°C.

The results are shown in Table 2. It is clear that the air content is larger for the air-entraining agents of the present patent.

Table 2

Composition of air-entraining agent		Air content (%)
Anionic Surfactant 1) (%)	Foam aid 1) (%)	
A 0.01	None	7.7
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.005	10.1
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.002	8.9
	" 0.005	13.2
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H 0.005	12.6
B 0.01	None	8.0
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.005	11.2
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.005	11.9
C 0.01	None	11.3
	i-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH 0.005	12.0
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH 0.002	15.0
	" 0.005	17.1
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> H 0.005	17.0

Footnote 1) Relative to Portland cement.

#### Example 3.

Mixture of equal amount of sodium polyoxyethylene decyl ether sulfate ester and water is hard to handle due to its high viscosity.

Sufficient fluidity is obtained when part of the water is substituted by isopropanol or ethylene glycol mono-*n*-butyl ether, to contain 50% sodium polyoxyethylene decyl ether sulfate ester, 35 % water, and 15 % isopropanol or ethylene glycol mono-*n*-butyl ether. In the case of isopropanol, the flash points (measured by the methods JIS K-2265) was 34°C, and therefore it has a relatively large danger. In contrast, the agent containing ethylene glycol mono-*n*-butyl ether did not catch fire even at 91°C.

Thus, the air-entraining agents of the present patent have high flash point and therefore are safe to handle. They have also a large solubility in water and can therefore be treated easily.